

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 931 803 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
28.07.1999 Bulletin 1999/30

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08G 59/50, C08L 63/00**

(21) Numéro de dépôt: **98403277.1**

(22) Date de dépôt: **23.12.1998**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **22.01.1998 FR 9800757**

(71) Demandeur:  
**Institut Français du Pétrole  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Camberlin, Yves  
69300 Caluire (FR)**

- **Grenier, Jacky  
38141 Vignieu (FR)**
- **Vallet, Jacques  
69008 Lyon (FR)**
- **Bonnet, Anthony  
38510 Passins (FR)**
- **Pascault, Jean-Pierre  
69100 Villeurbanne (FR)**
- **Taha, Mohamed  
34830 Clapiers (FR)**

(74) Mandataire: **Andreeff, François  
Département Brevets,  
Institut Français du Pétrole,  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil Malmaison (FR)**

**(54) Compositions de polymères, leurs préparations et leurs utilisations**

(57) On décrit une composition de polymères qui comprend au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyétherimides et les polysulfones et au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique. La résine époxyde est formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique comporte dans sa molécule au moins 2 groupes amino primaires et de préférence au moins un substituant alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone situé en alpha de l'un des groupes amino. Le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde est tel que, à chaque groupe amino, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes. De préférence, la teneur en polymère thermoplastique est d'environ 15 à 98 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de polymères, la teneur en résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique est d'environ 2 à 85 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de polymères. Ces compositions de polymères peuvent être préparées à l'état fondu, sans solvant, à une température d'environ 100 °C à 250 °C.

EP 0 931 803 A1

## Description

[0001] Dans le cadre d'une étude sur les revêtements des pipelines, la demanderesse s'est intéressée à des compositions de polymères. Suite à ce travail, des compositions particulièrement intéressantes pour les revêtements, notamment externes, des pipelines ont été retenues, ces compositions contenant au moins un polymère thermoplastique thermostable, amorphe ou faiblement cristallin, et au moins une résine époxyde modifiée.

[0002] La présente invention concerne des compositions de polymères, un procédé pour la synthèse de ces compositions. Elle concerne aussi les utilisations de ces compositions notamment pour le revêtement des canalisations, notamment le revêtement des pipelines, pour l'obtention de pré-imprégnés pour la fabrication de matériaux composites, pour l'obtention d'adhésifs et de mastics, notamment destinés à la réhabilitation de puits pétroliers ou géothermiques ou plus généralement de toutes excavations.

[0003] En effet, les pipelines sont des tubes métalliques, souvent en acier, essentiellement utilisés dans les forages pour transporter le pétrole brut et le gaz naturel, mais on peut aussi envisager de transporter toutes sortes de fluides au moyen de ces pipelines. Le pipeline subit une corrosion sur sa surface interne par le fluide transporté. Lorsque le fluide transporté est du pétrole, les composés soufrés contenus dans le pétrole sont les principaux responsables de la corrosion. Lorsque le forage est effectué en mer (forage "off-shore"), le pipeline subit en plus sur sa surface externe une corrosion par l'eau de mer. Le traitement de la surface des canalisations a déjà été décrit dans l'art antérieur. Par exemple le brevet US-A-5 447 798 décrit une canalisation en béton sur laquelle on dépose une couche intermédiaire qui est un mélange de résine époxyde modifiée par un polysulfure et de béton, puis une couche de résine époxyde modifiée par un polysulfure.

[0004] Le principal problème rencontré quand on veut déposer un polymère sur une surface métallique, par exemple sur la surface externe et/ou interne d'un pipeline, par exemple en acier, est la tenue du polymère lorsqu'il est soumis à des contraintes d'ordre thermique. En effet, même si on refroidit le pétrole avant de le transporter, le pipeline est souvent porté à une température d'environ 50 à 200 °C par contact avec le pétrole chaud. Certains polymères, par exemple le polypropylène, ont tendance à se déformer et à ne plus adhérer au métal dès qu'on le porte à une température supérieure à 130 °C. D'autres polymères, comme les polyétherimides ou les polysulfones, adhèrent à hautes températures, mais leur température de mise en oeuvre (de dépôt sur le métal) est alors plus élevée, environ 360 °C. Or les métaux, et notamment l'acier, peuvent présenter des déformations de phases à partir d'une température d'environ 250 °C et certaines de leurs propriétés mécaniques et physiques peuvent être modifiées.

[0005] D'autre part, une bonne adhérence du polymère à plus haute température permet de transporter le pétrole sans qu'il soit nécessaire de le refroidir ou tout au moins en le soumettant à un refroidissement moins important. Or, à une température relativement élevée, le pétrole est moins visqueux, donc plus facile à transporter.

[0006] Les critères auxquels devaient répondre les compositions de polymères recherchées sont une température de mise en oeuvre de dépôt sur l'acier telle que l'acier ne subisse pas de modifications ainsi qu'une bonne adhérence à l'acier.

[0007] La présente invention concerne une composition de polymères qui permet de s'affranchir des inconvénients précités. La composition de polymères selon la présente invention a une température de mise en oeuvre du dépôt sur l'acier d'environ 180 à 250 °C, dans cet intervalle de température, l'acier présente une bonne tenue mécanique. La composition de polymères selon la présente invention présente une adhérence - notamment à l'acier - particulièrement bonne, une bonne rigidité, une bonne tenue à l'eau de mer. En outre, ces qualités ne sont pas substantiellement altérées lorsque ces compositions sont soumises au vieillissement.

[0008] Les compositions de polymères selon la présente invention contiennent au moins un polymère thermoplastique thermostable, de préférence amorphe, et au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, de préférence encombrée. De préférence, le polymère thermoplastique thermostable représente environ 15 à 98 %, et, de manière encore plus préférée, de 35 à 80 %, en masse par rapport à la masse totale de la composition; de préférence, la résine époxyde modifiée représente environ 2 à 85 %, et, de manière encore plus préférée, d'environ 20 à 65 %, en masse par rapport à la masse totale de la composition.

[0009] Au sens de la présente description, la "polyamine aromatique" comporte dans sa molécule au moins 2 groupes amino primaires. Elle est de préférence encombrée, c'est-à-dire qu'elle contient au moins un substituant alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone situé en alpha de l'un des groupes amino.

[0010] Les polymères thermoplastiques les plus souvent utilisés sont les polysulfones et les polyétherimides.

[0011] Le terme "polysulfone" peut générer une ambiguïté. En effet, le premier polymère d'importance commerciale dont le motif de base contient un groupe sulfone - SO<sub>2</sub> - est le polymère commercialisé par la société AMOCO sous l'appellation UDEL. De ce fait, cette polysulfone particulière reçoit souvent l'appellation générique de polysulfone. Au sens de la présente description, le terme "polysulfone" recouvre le sens générique, et n'a pas uniquement le sens limitatif de la polysulfone de type UDEL.

[0012] Les polysulfones utilisées dans les compositions de polymères de l'invention sont de préférence des polysulfones aromatiques et, de façon encore plus préférée, les polysulfones de type UDEL, les polyéther-sulfones de type

polysulfones RADEL A, commercialisées par la société AMOCO, et les polyphénylène-sulfones de type polysulfones RADEL R, également commercialisées par la société AMOCO.

[0013] Les polyétherimides utilisés dans les compositions de polymères de l'invention sont de préférence les polyétherimides de type ULTEM, commercialisés par la société General Electric Plastics.

[0014] Ces polymères thermoplastiques peuvent être utilisés seuls, en mélanges entre eux, ou encore en mélanges avec d'autres polymères, comme par exemple des polyphénylène-éthers, des polyéthercétone aromatiques ou des polysulfures de phénylène. Dans les compositions de polymères selon la présente invention qui contiennent des polyphénylène-éthers, ceux-ci sont présents en une teneur qui représente environ 5 à 98 % en masse par rapport à la masse totale des polymères thermoplastiques. Dans les compositions de polymères selon la présente invention qui contiennent des polyéthercétone aromatiques, celles-ci sont présentes en une teneur qui représente environ 1 à 50 % en masse par rapport à la masse totale des polymères thermoplastiques. Dans les compositions de polymères selon la présente invention qui contiennent des polysulfures de phénylène, ceux-ci sont présents en une teneur qui représente environ 1 à 50 % en masse par rapport à la masse totale des polymères thermoplastiques.

[0015] Les résines époxydes modifiées par au moins une polyamine aromatique, de préférence encombrée, utilisées dans les compositions de polymères selon la présente invention sont des résines époxydes formées à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes et d'au moins une polyamine aromatique de préférence encombrée, le rapport molaire de l'amine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupe amino, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes.

[0016] Les polyamines aromatiques préférées sont choisies en raison de leur faible réactivité et aussi en raison de leur caractère non toxique.

[0017] La résine époxyde peut être choisie dans le groupe formé par les résines commerciales suivantes : la résine diglycidyléther du bis-phénol-A ou du bis-phénol-F, la résine de bis-phénol formol, la résine phénol-novolaque, les résines cycloaliphatiques, les résines tri- ou tétrafonctionnelles, les résines formées à partir de triglycidyléther-isocyanurate et/ou de triglycidyléther-cyanurate et/ou de triglycidyl-cyanurate et/ou de triglycidyl-isocyanurate ou les mélanges d'au moins deux de ces résines.

[0018] Les résines époxydes obtenues à partir de composés époxydés cités dans le brevet US-A-4 921 047 sont également utilisables dans le cadre de la présente invention.

[0019] Parmi les polyamines aromatiques utilisées dans les compositions de polymères selon la présente invention, on peut considérer une première série d'amines aromatiques comportant un seul noyau aromatique comme par exemple le 3,5-diéthyl-2,4-diaminotoluène, le 3,5-diéthyl-2,6-diaminotoluène et les mélanges de ces deux isomères. On utilise le plus souvent un mélange de ces deux isomères, que l'on dénomme généralement DETDA.

[0020] Dans une deuxième série d'amines utilisées dans la présente invention, on considère les amines comportant au moins deux noyaux aromatiques, ces deux noyaux aromatiques étant généralement reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Ces deux noyaux aromatiques sont soit reliés par un groupe alcoylène bivalent, soit reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent linéaire ou ramifié ayant de 6 à 18 atomes de carbone et comportant un noyau aromatique.

[0021] La polyamine aromatique peut aussi comporter au moins un substituant choisi dans le groupe formé par le fluor, l'iode, le brome et le chlore. Elle comporte de préférence au moins deux substituants alcoyles, chacun étant en alpha de part et d'autre d'un groupe amino.

[0022] Dans le cas où les deux noyaux aromatiques sont reliés par un reste alcoylène bivalent, ce reste sera de préférence un groupe méthylidène non substitué, ou substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alcoyles et les radicaux halogénoalcoyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone. Par exemple, ce reste alcoylène sera choisi dans le groupe formé par le groupe méthylidène, le groupe isopropylidène, les groupes halogénoisopropylidènes, et le groupe hexafluoroisopropylidène. Dans ce cas, l'amine est de préférence choisie dans le groupe formé par :

- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diméthylaniline) ou M-DMA ;
- la 4,4'-méthylène-bis(2-isopropyl-6-méthyl-aniline) ou M-MIPA ;
- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylaniline) ou M-DEA ;
- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diisopropylaniline) ou M-DIPA ; et
- la 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ou M-CDEA.

[0023] Parmi ces amines, la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylaniline) et la 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) présentent un intérêt particulier.

[0024] Dans le cas où l'amine comporte deux noyaux aromatiques qui sont reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent substitué ou non substitué ayant de 6 à 18 atomes de carbone et comportant un noyau aromatique, elle sera de préférence choisie dans le groupe formé par :

- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-aniline) ;

- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-aniline) ;
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-aniline) ;
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-aniline) ;
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-3-chloro-aniline) ;
- 5 - la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-3-chloro-aniline) ;
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-3-chloro-aniline) ;
- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-3-chloro-aniline) ;
- la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-aniline) ;
- la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-aniline) ;
- 10 - la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-aniline) ;
- la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-3-chloro-aniline) ;
- la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-3-chloro-aniline) ;
- la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-3-chloro-aniline) ;
- la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-aniline) ; et
- 15 - la 3,3'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-3-chloro-aniline).

[0025] Les compositions de polymères selon la présente invention peuvent aussi contenir des catalyseurs actifs dans la réaction entre les résines époxydes et les polyamines aromatiques encombrées. Les catalyseurs actifs les plus souvent utilisés sont les imidazoles, les amines tertiaires et des complexes à base de bore trifluoré. On peut aussi ajouter des additifs choisis dans le groupe formé par les antioxydants, les pigments, les promoteurs d'adhérence, les stabilisants à la chaleur, ainsi que des charges organiques, minérales ou métalliques.

[0026] La présente invention concerne aussi la synthèse de compositions de polymères contenant au moins un polymère thermoplastique, de préférence amorphe, et au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique.

25 La synthèse est effectuée en général sans solvant, à l'état fondu, à une température d'environ 100 à 250 °C et de préférence d'environ 150 à 200 °C par mise en contact des réactifs en des proportions convenables afin d'obtenir une composition finale ayant de préférence, une teneur en polymère thermoplastique d'environ 15 à 98 % en masse et, de façon encore plus préférée, d'environ 35 à 80 % en masse, et une teneur en résine époxyde modifiée d'environ 2 à 85 % en masse et, de façon encore plus préférée, d'environ 20 à 65% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

30 [0027] La synthèse selon la présente invention peut être effectuée au moyen de tous types de mélangeurs ; on utilise de préférence une extrudeuse double-vis.

[0028] Les résines époxydes, les polyamines aromatiques et les additifs éventuels peuvent être introduits dans le mélangeur sous la forme d'un pré-mélange, auquel on ajoute le polymère thermoplastique. On peut aussi introduire isolément chaque réactif dans le mélangeur par des zones d'entrée différentes ou par une seule zone d'entrée. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en effectuant dans un premier temps le mélange des polymères thermoplastiques et des résines époxydes, puis en ajoutant ensuite l'agent durcisseur qu'est la polyamine aromatique. On peut même prévoir d'introduire la polyamine dans le mélangeur dans une zone proche de la zone de récupération de la composition de polymères.

40 [0029] Une fois le mélange effectué, la composition de polymères est mise en forme, puis, de préférence, on la soumet à un recuit. Ce recuit consiste en général à porter la composition à une température d'environ 200 à 250 °C par exemple pendant une durée d'environ 10 minutes à 12 heures. Il est de préférence effectué au moyen d'une étuve.

[0030] Les propriétés des compositions selon la présente invention, notamment leurs propriétés d'adhérence, sont de l'ordre de celles requises pour des utilisations les plus exigeantes notamment pour des utilisations du domaine de l'aéronautique.

45 [0031] D'autre part, ces compositions présentent une bonne tenue à l'eau de mer et les mesures effectuées sur des compositions qui ont subi un vieillissement accéléré montrent que ces compositions ont été très peu altérées par ce vieillissement.

[0032] Ces compositions ont des utilisations dans le domaine des revêtements de surfaces notamment de canalisations et plus particulièrement le revêtement des pipelines ou dans celui des matrices de matériaux composites. On peut aussi les utiliser pour l'obtention d'adhésifs et de mastics, notamment destinés à des collages pour les jonctions des pipelines et pour la réhabilitation de puits pétroliers ou géothermiques ou plus généralement de toutes excavations.

[0033] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

[0034] Les compositions de polymères des exemples suivants sont préparées au moyen d'une extrudeuse baxis de la société CLEXTRAL, cette extrudeuse comprenant plusieurs niveaux d'introduction des réactifs à mélanger.

55 [0035] Pour ces exemples, on effectue au préalable le mélange de la résine époxyde et de la polyamine aromatique ; ce mélange recevra dans la suite du texte l'appellation de "pré-mélange". On introduit les polymères thermoplastiques par une zone d'entrée et le pré-mélange par une autre zone d'entrée. Le débit de pré-mélange étant constant, on introduit ce pré-mélange au moyen d'une pompe à engrenage. Par contre, les polymères thermoplastiques sont introduits

au moyen d'un doseur pondéral qui permet de faire varier le débit de polymères thermoplastiques et ainsi d'obtenir des compositions de polymères avec des rapports résines/modifiées/polymères thermoplastiques différents.

[0036] Les polymères thermoplastiques sont introduits dans une zone d'entrée de l'extrudeuse située à l'extrémité opposée à la zone de récupération de la composition de polymères. Dans cette zone d'entrée, la température est de 100 °C. Ils sont ensuite entraînés dans une deuxième zone où la température est de 150 °C et dans laquelle on introduit le pré-mélange. Ces réactifs sont ensuite entraînés par l'extrudeuse double-vis, la température à l'intérieur de cette extrudeuse augmentant progressivement pour atteindre 185 °C en sortie d'extrudeuse.

#### EXEMPLE 1

[0037] Dans cet exemple, des mélanges de compositions de polymères comprenant un polyétherimide et une résine époxyde modifiée ont été préparés.

[0038] La résine époxyde modifiée comprend 8,016 kg de diglycidyléther du bis-phénol-A (DGEBA), commercialisée sous la référence LY556 par la société CIBA-GEIGY et 3,984 kg de 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA), commercialisée par la société LONZA.

[0039] Avant son introduction dans l'extrudeuse, ce mélange est chauffé à 80 °C sous agitation. On a mesuré l'avancement de réaction de ce mélange par chromatographie d'exclusion de taille. La réactivité est très faible : 5 heures à 60 °C conduisent à un avancement de réaction de 1 %.

[0040] Le polyétherimide utilisé est commercialisé par la société General Electric Plastics sous la référence ULTEM 1000, sa masse moléculaire moyenne en nombre est de 26 000 g/mol et sa granulométrie est de 300 micromètres. Avant son introduction dans l'extrudeuse, le polyétherimide est maintenu à l'étuve à 120 °C pendant 2 heures.

[0041] La résine époxyde modifiée est introduite dans l'extrudeuse par une pompe à engrenage au débit constant de 2 kg/h. Le polyétherimide est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 4,75 kg/h, pour obtenir une composition contenant 30 % en masse de résine époxyde modifiée, puis au débit de 2,00 kg/h, pour obtenir une composition contenant 50 % en masse de résine époxyde modifiée, enfin au débit de 1,30 kg/h pour obtenir une composition contenant 60 % en masse de résine époxyde modifiée, ces pourcentages de résine époxyde modifiée étant calculés par rapport à la composition totale.

[0042] En sortie d'extrudeuse, on obtient des mélanges homogènes, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 10 %.

[0043] Après extrusion, afin d'effectuer des mesures d'adhérence par le test de rupture en traction-cisaillement, ces compositions ont été déposées sur acier à une température qui correspond à leur température de mise en oeuvre - ces températures sont consignées dans le tableau 1a -, puis portées à recuit à 220 °C pendant une heure.

[0044] D'autre part, ces compositions ont été pressées en moule, puis portées à recuit à 220 °C pendant une heure de manière à les façonner sous forme d'éprouvettes en vue de déterminer leurs propriétés thermomécaniques.

[0045] Des mesures d'adhérence à l'acier, du comportement thermomécanique, de la tenue à l'eau de mer et du comportement en vieillissement des différentes compositions ont été effectuées.

[0046] Les propriétés d'adhérence des différentes compositions ont été déterminées par la méthode de rupture en traction-cisaillement (ASTM D1002). Pour déterminer l'adhérence, des éprouvettes en acier, préalablement décapées avec une brosse en acier inoxydable tournant à grande vitesse, sont collées. La surface de collage est de  $25,4 \cdot 10^{-3}$  m x  $12,7 \cdot 10^{-3}$  m et l'épaisseur du joint de colle est de 125 micromètres. Le collage est effectué par simple contact à une température qui correspond pour chaque composition à sa température de mise en oeuvre - ces températures sont consignées dans le tableau 1a -, puis elles sont portées à recuit pendant 1 heure à 220 °C.

[0047] Ces tests d'adhérence par la méthode de rupture en traction-cisaillement ont été effectués avec un appareil commercialisé par la société INSTRON (INSTRON-1175), équipé d'une tête de mesure de 100 kN (kiloNewton), avec une vitesse de traverse de  $10^{-3}$  m/min.

[0048] Les exemples 1.2, 1.3 et 1.4 du tableau 1a sont conformes à l'invention, l'exemple 1.1 est un exemple comparatif, la composition de cet exemple 1.1 ne comprend pas de résine époxyde modifiée, elle contient uniquement un polyétherimide ULTEM 1000. Sur ces différentes compositions, on a déterminé la température de mise en oeuvre, puis la charge maximale. En rapportant cette dernière valeur à la surface de collage, on déduit la contrainte à la rupture en traction-cisaillement.

TABLEAU 1a

Exemples	1.1(comparatif)	1.2( conforme)	1.3( conforme)	1.4( conforme)
Résine époxyde modifiée (% en masse par rapport à la composition totale)	0	30	50	60

TABLEAU 1a (suite)

Exemples	1.1(comparatif)	1.2( conforme)	1.3( conforme)	1.4( conforme)
Température de mise en oeuvre (°C)	320	230	210	200
Charge maximale (kiloNewton)	6,1	6,5	6,8	7,4
Contrainte à la rupture (MPa)	19	20	21	23

[0049] De cette première série de résultats, on note que les compositions selon la présente invention sont mises en oeuvre à une température inférieure à 250 °C. Les contraintes à la rupture en traction-cisaillement de ces compositions sont très bonnes : elles sont toutes au moins égales à 20 Mpa.

[0050] D'autre part, la perte d'adhérence après 6 mois à 150 °C sous air est faible. La valeur de contrainte à la rupture en traction-cisaillement mesurée sur la composition contenant 30 % de résine époxyde modifiée passe alors de 20 MPa à 17 MPa.

[0051] Les propriétés thermomécaniques des compositions de polymères ont été déterminées par une analyse DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis), en simple encastrement. Pour effectuer les mesures, les différentes compositions ont été moulées sous forme de plaques de  $2.10^{-3}$  m d'épaisseur sous une pression de 5 MPa, puis ces moulages ont été portés à 220 °C pendant 1 heure. Les valeurs du module d'élasticité et de la tangente à l'angle de perte sont mesurées en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz au moyen d'un appareil DMTA de la société Polymer Laboratories.

[0052] Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et les modules d'élasticité  $E'$  à 25 °C, à 150 °C et à 175 °C ont été mesurés sur les compositions définies dans le tableau 1a. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 1b.

TABLEAU 1b

Exemples	1.1(comparatif)	1.2( conforme)	1.3( conforme)	1.4( conforme)
$T_g$ en °C	220	218	215	215
Module $E'$ à 25°C en MPa	1600	1600	1000	1250
Module $E'$ à 150°C en MPa	1250	800	550	800
Module $E'$ à 175°C en MPa	1200	600	350	300

[0053] Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, ces compositions de polymères présentent jusqu'à 150 °C une rigidité comparable à celle du polyétherimide (exemple 1.1). A 175 °C, elles présentent encore une rigidité suffisante pour une application en revêtement.

[0054] Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée. Les compositions des exemples 1.1, 1.3 et 1.4 ont été moulées sous forme de plaques de  $50.10^{-3}$  m x  $50.10^{-3}$  m x  $2.10^{-3}$  m. Ces échantillons ont été immergés dans de l'eau de mer synthétique contenue dans un réacteur étanche, chauffé à 160 °C, à une pression absolue de 0,62 MPa. Des mesures d'absorption de l'eau ont été réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 3 mois d'immersion. Les résultats sont consignés dans le tableau 1c.

TABLEAU 1c

Exemples	1.1(comparatif)	1.3( conforme)	1.4( conforme)
Reprise d'eau (% en poids)	4,4	3,6	3,2
Déformation	importante	faible	aucune

[0055] La reprise d'eau des compositions conformes à l'invention est faible. L'augmentation de la quantité de résine époxyde modifiée diminue la reprise d'eau. D'autre part, ces compositions subissent une faible ou aucune déformation. Après 3 mois d'immersion, les éprouvettes présentent un revêtement presque complètement inaltéré.

**EXEMPLE 2**

[0056] Dans cet exemple, des mélanges de compositions de polymères comprenant une polyphénylènesulfone et une résine époxyde modifiée ont été préparés.

[0057] La résine époxyde modifiée comprend 8,016 kg de diglycidyléther du bis-phénol-A (DGEBA), commercialisée sous la référence LY556 par la société CIBA-GEIGY et 3,984 kg de MCDEA, commercialisée par la société LONZA.

[0058] Avant son introduction dans l'extrudeuse, ce mélange est chauffé à 80 °C sous agitation. On a mesuré l'avancement de réaction de ce mélange par chromatographie d'exclusion de taille. La réactivité est très faible : 5 heures à 60 °C conduisent à un avancement de réaction de 1 %.

[0059] La polyphénylènesulfone utilisée est le RADEL R, commercialisé par la société AMOCO.

[0060] La résine époxyde modifiée est introduite dans l'extrudeuse par une pompe à engrenage au débit constant de 2 kg/h. La polyphénylènesulfone est introduite au moyen d'un doseur pondéral au débit de 2,00 kg/h, pour obtenir une composition contenant 50 % en masse de résine époxyde modifiée, puis au débit de 1,10 kg/h, pour obtenir une composition contenant 65 % en masse de résine époxyde modifiée. Ces pourcentages de résine époxyde modifiée sont calculés par rapport à la composition totale.

[0061] En sortie d'extrudeuse on obtient des mélanges homogènes, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 10 %.

[0062] Après extrusion, afin d'effectuer des mesures d'adhérence par le test de rupture en traction-cisaillement, ces compositions ont été déposées sur acier à une température qui correspond à leur température de mise en oeuvre - ces températures sont consignées dans le tableau 2a -, puis portées à recuit à 220 °C pendant une heure.

[0063] Pour déterminer leurs propriétés thermomécaniques, ces compositions ont été pressées en moule, puis portées à recuit à 220 °C pendant une heure, de manière à les façonner sous forme d'éprouvettes.

[0064] Les propriétés d'adhérence des différentes compositions ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1.

[0065] Les exemples 2.2 et 2.3 du tableau suivant sont conformes à l'invention, l'exemple 2.1 est un exemple comparatif dans lequel la composition ne comprend pas de résine époxyde modifiée, mais contient uniquement une polyphénylènesulfone de type RADEL R. Sur ces différentes compositions, on a déterminé la température de mise en oeuvre, puis la charge maximale. En rapportant cette dernière valeur à la surface de collage, on déduit la contrainte à la rupture en traction-cisaillement.

TABLEAU 2a

Exemples	2.1(comparatif)	2.2( conforme)	2.3( conforme)
Résine époxyde modifiée (% en masse par rapport à la composition totale)	0	50	65
Température de mise en oeuvre (°C)	320	190	170
Charge maximale (kiloNewton)	6,5	6,1	6,8
Contrainte à la rupture (MPa)	20	19	21

[0066] De cette première série de résultats, on note que les compositions selon la présente invention sont mises en oeuvre à une température inférieure à 200 °C. Les contraintes à la rupture en traction-cisaillement de ces compositions sont très bonnes : elles sont toutes au moins égales à 19 MPa.

[0067] Les propriétés thermomécaniques des compositions de polymères ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

[0068] Les températures de transition vitreuse (Tg) et les modules d'élasticité E' à 25 °C, à 150 °C et à 175 °C ont été mesurés sur les compositions définies dans le tableau 2a, ces valeurs sont consignées dans le tableau 2b.

TABLEAU 2b

Exemples	2.1(comparatif)	2.2( conforme)	2.3( conforme)
Tg en °C	220	205	200
Module E' à 25°C en MPa	1200	1100	1300



TABLEAU 2b (suite)

Exemples	2.1(comparatif)	2.2( conforme)	2.3( conforme)
Module E' à 150°C en MPa	1050	850	850
Module E' à 175°C en MPa	1000	700	650

[0069] Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, même lorsqu'on les porte à une température assez élevée, ces compositions de polymères présentent une rigidité suffisante pour une application en revêtement.

[0070] Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée. Les compositions des exemples 2.1 et 2.2 ont été moulées sous forme de plaques de  $50.10^{-3}$  m x  $50.10^{-3}$  m x  $2.10^{-3}$  m. Ces échantillons ont été immergés dans de l'eau de mer synthétique contenue dans un réacteur étanche, chauffé à 160 °C, à une pression absolue de 0,62 MPa. Des mesures d'absorption de l'eau ont été réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 3 mois d'immersion.

TABLEAU 2c

Exemples	2.1(comparatif)	2.2 (conforme)
Reprise d'eau (% en poids)	2,6	2
Déformation	aucune	aucune

[0071] La reprise d'eau de la composition conforme à l'invention est faible. L'augmentation de la quantité de résine époxyde modifiée diminue la reprise à l'eau, cette composition ne subit pas de déformation. Après 3 mois d'immersion, l'éprouvette présente un revêtement inaltéré.

### EXEMPLE 3

[0072] Dans cet exemple, des mélanges de compositions de polymères comprenant une polyétherimide, un polyphénylène-éther et une résine époxyde modifiée ont été préparés.

[0073] La résine époxyde modifiée comprend 8,016 kg de diglycidyléther du bis-phénol-A (DGEBA), commercialisée sous la référence LY556 par la société CIBA-GEIGY et 3,984 kg de MCDEA, commercialisée par la société LONZA.

[0074] Avant son introduction dans l'extrudeuse, ce mélange est chauffé à 80 °C sous agitation. On a mesuré l'avancement de réaction de ce mélange par chromatographie d'exclusion de taille. La réactivité est très faible : 5 heures à 60 °C conduisent à un avancement de réaction de 1 %.

[0075] Le polyétherimide utilisé est commercialisé par la société General Electric Plastics sous la référence ULTEM 1000. Ce polyétherimide est celui utilisé dans l'exemple 1 ci-dessus. Le polyphénylène-éther utilisé est commercialisé par la société General Electric Plastics sous la référence PPE 800 ; sa masse moléculaire moyenne en nombre est de 12 000 g/mol.

[0076] La résine époxyde modifiée est introduite dans l'extrudeuse par une pompe à engrenage au débit constant de 2 kg/h. Les polymères thermoplastiques (polyétherimide et polyphénylène-éther) sont introduits par la même zone d'introduction, la quantité de polyétherimide étant égale à la quantité de polyphénylène-éther. Ces deux polymères sont introduits au moyen d'un doseur pondéral au débit total de 2,00 kg/h, pour obtenir une composition contenant 50 % en masse de résine époxyde modifiée, puis au débit de 1 kg/h, pour obtenir une composition contenant 67 % en masse de résine époxyde modifiée - ces pourcentages de résine époxyde modifiée étant calculés par rapport à la composition totale.

[0077] En sortie d'extrudeuse, on obtient des mélanges homogènes, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 10 %.

[0078] Après extrusion, afin d'effectuer des mesures d'adhérence par le test de rupture en traction-cisaillement, ces compositions ont été déposées sur acier à une température qui correspond à leur température de mise en oeuvre - ces températures sont consignées dans le tableau 3a -, puis portées à recuit à 220 °C pendant une heure.

[0079] Pour déterminer leurs propriétés thermomécaniques, ces compositions ont été pressées en moule, puis portées à recuit à 220 °C pendant une heure, de manière à les façonner sous forme d'éprouvettes.

[0080] Les propriétés d'adhérence des différentes compositions ont été déterminées par la méthode ASTM D1002



selon le même processus que dans l'exemple 1.

[0081] Les exemples 3.2 et 3.3 du tableau suivant sont conformes à l'invention. L'exemple 3.1 est un exemple comparatif dans lequel la composition ne comprend pas de résine époxyde modifiée, mais contient 50 % en masse de polyphénylène-éther de type PPE 800 et 50 % en masse de polyétherimide de type ULTEM 1000. Sur ces différentes compositions, on a déterminé la température de mise en oeuvre, puis la charge maximale. En rapportant cette dernière valeur à la surface de collage, on déduit la contrainte à la rupture en traction-cisaillement.

TABLEAU 3a

Exemples	3.1(comparatif)	3.2( conforme)	3.3( conforme)
Résine époxyde modifiée (% en masse par rapport à la composition totale)	0	50	67
Température de mise en oeuvre (°C)	300	220	160
Charge maximale (kiloNewton)	2,2	7,4	7,7
Contrainte à la rupture (MPa)	7	23	24

[0082] De cette première série de résultats, on note que les compositions selon la présente invention sont mises en oeuvre à une température inférieure à 250 °C. Les contraintes à la rupture en traction-cisaillement de ces compositions sont très bonnes : elles sont toutes au moins égales à 23 MPa.

[0083] Les propriétés thermomécaniques des compositions de polymères ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

[0084] Les températures de transition vitreuse (Tg) et les modules d'élasticité E' à 25 °C, à 150 °C et à 175 °C ont été mesurés sur les compositions définies dans le tableau 3a. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 3b.

TABLEAU 3b

Exemples	3.1(comparatif)	3.2( conforme)	3.3( conforme)
Tg en °C	220	215	210
Module E' à 25°C en MPa	1100	1100	1100
Module E' à 150°C en MPa	1050	900	700
Module E' à 175°C en MPa	900	600	200

[0085] Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, même lorsqu'on les porte à une température assez élevée, ces compositions de polymères présentent une rigidité suffisante pour une application en revêtement.

[0086] Les exemples 1, 2 et 3 mettent en évidence la possibilité de synthétiser des compositions de polymères à partir de différents polymères thermoplastiques et en choisissant des rapports de résines modifiées/polymères thermoplastiques dans une gamme assez large, tout en respectant une température de mise en oeuvre du dépôt de ces polymères sur l'acier inférieure à 250 °C. Ces compositions de polymères présentent une bonne adhérence à l'acier - dans ces exemples la contrainte à la rupture en traction-cisaillement est d'au moins 19 MPa -, ainsi qu'une rigidité à haute température (175 °C) suffisante pour une application en revêtement.

## Revendications

- Composition de polymères caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyétherimides et les polysulfones et au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, la résine époxyde étant formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique comportant dans sa molécule au moins 2 groupes amino primaires, le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupe amino, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes.

2. Composition de polymères selon la revendication 1 caractérisée en ce que la polyamine aromatique comporte au moins un substituant alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone situé en alpha de l'un des groupes amino.
3. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la teneur en polymères thermoplastiques est d'environ 15 à 98 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de polymères et la teneur en résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique est d'environ 2 à 85 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de polymères.
4. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la teneur en polymères thermoplastiques est d'environ 35 à 80 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de polymères et la teneur en résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique est d'environ 20 à 65 % en masse par rapport à la masse totale de la composition de polymères.
5. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que la polyamine aromatique utilisée est choisie dans le groupe formé par les amines aromatiques comportant un seul noyau aromatique et les amines aromatiques comportant au moins deux noyaux aromatiques, les deux noyaux aromatiques étant reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent linéaire ou ramifié comportant de 1 à 18 atomes de carbone.
6. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polyphénylène-éther en une teneur d'environ 5 à 98 % en masse par rapport à la masse totale des polymères thermoplastiques.
7. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polysulfure de phénylène en une teneur d'environ 1 à 50 % en masse par rapport à la masse totale des polymères thermoplastiques.
8. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une polyéthercétone aromatique en une teneur d'environ 1 à 50 % en masse par rapport à la masse totale des polymères thermoplastiques.
9. Composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins additif choisi dans le groupe formé par les catalyseurs actifs dans la réaction entre les résines époxydes et les amines encombrées, les antioxydants, les pigments, les promoteurs d'adhérence, les stabilisateurs à la chaleur, les charges organiques, minérales ou métalliques.
10. Procédé de synthèse d'une composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il est effectué par mise en contact d'au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyétherimides et les polysulfones et d'au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, sans solvant, à l'état fondu à une température d'environ 100 °C à 250 °C.
11. Utilisation d'une composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 9 ou d'une composition de polymères obtenue par le procédé selon la revendication 10 pour l'obtention de pré-imprégnés pour la fabrication de matériaux composites.
12. Utilisation d'une composition de polymères selon l'une des revendications 1 à 9 ou d'une composition de polymères obtenue par le procédé selon la revendication 10 pour l'obtention d'adhésifs et de mastics.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 3277

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
E	EP 0 833 036 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 1 avril 1998 * revendications; exemples; tableau 2 *	1-12	C08G59/50 C08L63/00
X	EP 0 745 640 A (TORAY INDUSTRIES) 4 décembre 1996 * page 9, ligne 29 - ligne 31; revendications; exemples *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
			C08G C08L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>18 mai 1999</b>	Examineur <b>Deraedt, G</b>
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (02.82) (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 3277

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0833036 A	01-04-1998	FR 2753978 A	03-04-1998
		CA 2215503 A	30-03-1998
		NO 974505 A	31-03-1998
EP 0745640 A	04-12-1996	WO 9617006 A	06-06-1996

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**